

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-338655

(43)Date of publication of application : 07.12.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 8/10

(21)Application number : 2000-160055

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.2000

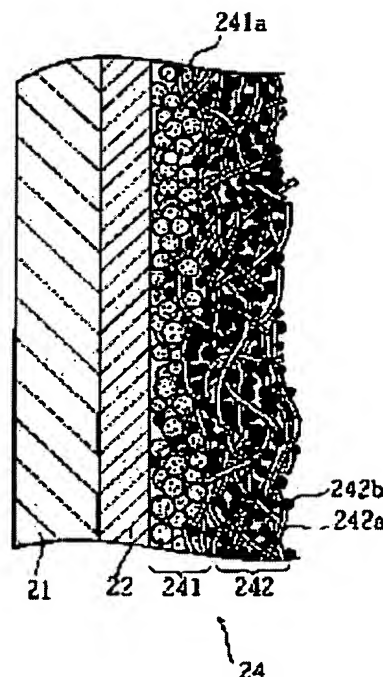
(72)Inventor : YASUO KOJI  
SUZUKI SHUICHI  
KONNO YOSHITO  
YONEZU IKURO

## (54) FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fuel cell, such as a high polymer molecule type, in which a stable power generation is possible by keeping good gas diffusion nature and good humidity of a solid high polymer molecule film.

**SOLUTION:** A cathode side diffusion layer 24 is formed by laminating a first layer 241 which includes carbon grains 241b whose average specific surface area is 100 to 1,000 cm<sup>2</sup>/g and a second layer 242 which includes carbon grains 242b whose average specific surface area is 100 cm<sup>2</sup>/g or less.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-338655

(P2001-338655A)

(43) 公開日 平成13年12月7日 (2001. 12. 7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

サーチワード(参考)

H 0 1 M 8/02  
4/86H 0 1 M 8/02  
4/86E 5 H 0 1 8  
B 5 H 0 2 6  
M

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-160055(P2000-160055)

(22) 出願日 平成12年5月30日(2000. 5. 30)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 安尾 耕司

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 鈴木 修一

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100090446

弁理士 中島 司朗

最終頁に続く

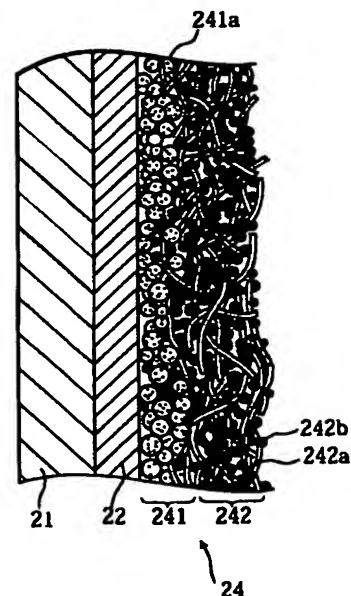
(54) 【発明の名称】 燃料電池

包袋済

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子型などの燃料電池において、ガス拡散性と固体高分子膜の湿潤性を良好に保つことにより、安定した発電が可能な燃料電池を提供する。

【解決手段】 カソード側拡散層24を、平均比表面積が100~1000 cm<sup>2</sup>/gのカーボン粒子241 bを含む第一層241と、平均比表面積が100 cm<sup>2</sup>/g未満のカーボン粒子242bを含む第二層242を積層させて構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質膜の一方の面にカソード、他方の面にアノードが配され、カソードとアノードの各外側に多孔性のガス拡散層が配されてなるセル構成を有し、カソード側のガス拡散層表面に沿って酸化剤、アノード側のガス拡散層表面に沿って燃料がそれぞれ流通されることにより発電する燃料電池であって、カソード側のガス拡散層は、第一層と、当該第一層よりも厚い第二層からなり、

第二層の気孔の平均孔径が第一層の気孔の平均孔径よりも大きい構成であることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 前記第一層はカソードと接し、前記第二層の表面に沿って酸化剤が流通される構成であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】 前記カソード側のガス拡散層の気孔は、繊維状の多孔性基体に導電性粒子を付着させた構成により形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料電池。

【請求項4】 前記カソード側のガス拡散層において、第一層中に含まれる導電性粒子の平均比表面積が、第二層中に含まれる導電性粒子の平均比表面積よりも大きいことを特徴とする請求項3に記載の燃料電池。

【請求項5】 前記繊維状の多孔性基体はカーボンペーパーであり、前記導電性粒子はカーボン粒子であることを特徴とする請求項3または4に記載の燃料電池。

【請求項6】 前記第一層のカーボン粒子は、ファーンズブラック、或いはファーンズブラックにアセチレンブラック、膨張黒鉛、繊維状黒鉛の中から選ばれたものを混合してなり、前記第二層のカーボン粒子は、アセチレンブラック、或いはアセチレンブラックにファーンズブラックを混合してなることを特徴とする請求項5に記載の燃料電池。

【請求項7】 前記第一層中に含まれるカーボン粒子は平均比表面積が $100\text{m}^2/\text{g} \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ であり、前記第二層中に含まれるカーボン粒子は平均比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 未満であることを特徴とする請求項5または6に記載の燃料電池。

【請求項8】 前記第一層および第二層からなるカソード側のガス拡散層は、保水量が $0.5\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、かつ保水密度が $0.05\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$ であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は固体高分子型燃料電池や直接メタノール型燃料電池などの燃料電池において、セル内における固体高分子膜の湿潤性と、ガス拡散性を維持するための改良技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は通常、アノード側に水素を含

むアノードガス（燃料）、カソード側に酸素を含むカソードガス（酸化剤）をそれぞれ供給し、水素と酸素を反応させて発電を行う。カソードガスには一般的に空気が用いられる。アノードガスには純水素ガスのほか、天然ガスやナフサ等の軽質炭化水素などの燃料を改質して水素リッチな改質ガスとしたものが用いられる。

【0003】 燃料電池には様々な種類があるが、近年では固体高分子膜を電解質とする固体高分子型燃料電池（PEFC；Polymer Electrolyte Fuel Cell）の研究が積極的になされている。固体高分子型燃料電池は、例えば、フッ素系陽イオン交換樹脂等からなる電解質の固体高分子膜の両主面をカソードとアノードで挟持し、さらにこれを2枚のガス拡散層で挟持したセル構成を持つ。

【0004】 図7（a）は、固体高分子膜付近、カソード、ガス拡散層の部分断面図である。ここにおいてガス拡散層は、セルローズ系などのカーボン繊維にカーボン粒子を付着させた構成を有しており、固体高分子膜にアノードガス、カソードガスを均一的に拡散させて供給する働きを持つ（具体的には特開平5-283082号公報、特開平6-52864号公報、特開平7-78617号公報等を参照のこと）。

【0005】 実用的な固体高分子型燃料電池は、このような基本構造を単位セルとして多数積層し、高出力を得ている。固体高分子型燃料電池は運転時において、固体高分子膜のイオン導電性を高めて内部抵抗を下げるためにこれを湿潤させなければならない。このため、例えば燃料電池に供給するアノードガスを予め加湿し、これによって固体高分子膜を加湿する加湿方式が一般的に採られている。また、燃料電池の発電反応では固体高分子膜とカソードの接する付近で生成水が生じるので、この生成水を保持して固体高分子膜を湿潤させる加湿方式を採用する場合もある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記セル構成では、図7（b）に示すような問題が見られることがある（当図ではガス拡散層の図示を簡略化している）。すなわち、燃料電池の発電反応によって、固体高分子膜とカソードの接する付近で発生した生成水が、ガス拡散層を通じてカソードガス中に過剰に蒸発してしまい、固体高分子膜が乾燥して内部抵抗が増加し、発電効率が低下するおそれがある。

【0007】 これに対し、例えばカーボン繊維に付着させるカーボン粒子の量を増加させたり、カーボン繊維の密度を高めるといった方法により、蒸発を抑制する方法が考えられる。しかしながら、この方法は水分蒸発の抑制に対してはある程度有効なものの、今度はかえって保水量の好ましくない増大を招いてしまう。この結果、水がガス拡散層の気孔（カーボン粒子の付着したカーボン繊維間の間隙）を閉塞し、固体高分子膜に供給するガスの拡散性が低下して、これも結果的に発電効率が低下さ

せるおそれにつながる。このようなことは特に、固体高分子膜が薄い（特に $50\mu\text{m}$ 程度に至るほど薄い）場合には当該膜中の水分量が限られるので、この問題の影響が拡大することが予想され、その対策を早急に講じる必要がある。

【0008】このように、燃料電池の小型化と、その発電効率の維持を両立させるためには、いまだ技術改良の余地があると考えられる。本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は固体高分子型などの燃料電池において、ガス拡散性と固体高分子膜の湿潤性を良好に保つことにより、安定した発電が可能な燃料電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、電解質膜の一方の面にカソード、他方の面にアノードが配され、カソードとアノードの各外側に多孔性のガス拡散層が配されてなるセル構成を有し、カソード側のガス拡散層表面に沿って酸化剤、アノード側のガス拡散層表面に沿って燃料がそれぞれ流通されることにより発電する燃料電池であって、カソード側のガス拡散層は、第一層と、当該第一層よりも厚い第二層からなり、第二層の気孔の平均孔径が第一層の気孔の平均孔径よりも大きい構成とした。

【0010】このようなカソード側のガス拡散層は、具体的には、ガス拡散性が第一層よりも第二層で高く、保水性が第二層よりも第一層で高い構成とすることによって実現できる。このカソード側のガス拡散層は、繊維状の多孔性基体（カーボンペーパーなど）に導電性粒子（カーボン粒子など）を付着させることによって構成することができる。

【0011】なお上記「気孔」とは、多孔性基体の繊維間隙、または前記繊維に付着した導電性粒子間の間隙、或いは前記繊維と前記導電性粒子の間隙によって形成されるものである。また上記「平均孔径」とは、多孔性基体の繊維間隙、または前記繊維に付着した導電性粒子間の間隙、或いは前記繊維と前記導電性粒子の間隙の各値を、第一層あるいは第二層のそれぞれにおいて平均したものを示す。

【0012】前記気孔のサイズは、導電性粒子の付着程度によって決定されるので、この付着程度をガス拡散層で部分的に調整することによって、前記第一層と第二層を形成することができる。このような気孔の平均孔径は、特開平10-356447号公報に開示されているように、例えば島津製ポアサイザ9310を用い、公知の水銀圧入法により測定することができる。

【0013】このように、カソード側のガス拡散層を構成することによって、平均孔径が比較的小さい第一層で保水を図って固体高分子膜の湿潤性を保つ一方、平均孔径が比較的大きい第二層により、良好なガス拡散性を確保することが可能となる。ここで、前記第一層のカー

ン粒子は、ファーンブラック、或いはファーンブラックにアセチレンブラック、膨張黒鉛、繊維状黒鉛から選ばれたものを混合して構成することができ、前記第二層のカーボン粒子は、アセチレンブラック、或いはアセチレンブラックにファーンブラックを混合して構成することができる。このように市販されている材料を用いることによって、燃料電池の製造が容易になるとともに、コストの低減も図れる。

【0014】このようにカソード側のガス拡散層をカーボン粒子と撥水性樹脂からなる多孔性基体で構成する場合、後述の実施例によって、次の条件のものが、本発明の効果を良好に得るために望ましいと考えられる。すなわち、前記第一層中に含まれるカーボン粒子は平均比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ であり、前記第二層中に含まれるカーボン粒子の平均比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、比較的大きい比表面積のカーボン粒子を用いることによって、第一層における保水性が確保され、固体高分子膜の湿潤性を良好に保つことができる。また、比較的小さい比表面積のカーボン粒子を用いることによって、適切な水切れを確保し、第二層におけるガスの流通がいっそう良くなる。なお、上記平均比表面積の数値は、本発明の効果を良好に得るために、本願発明者らによって見いだされた値である。

【0015】さらに、前記第一層および第二層からなるカソード側のガス拡散層は、保水量が $0.5\text{mg}/\text{cm}^2\sim 1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、かつ保水密度が $0.05\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$ とすることにより、第一層を中心に保水領域を確保することが可能となり、固体高分子膜の湿潤性を良好に保持することができる。ここで、「保水量」とは、イオン交換水中で1時間浸漬、煮沸した後、室温まで冷却した被測定物に保持される水の単位面積当たり重量と定義する。この「単位面積」とは、導電性保水手段が講じられている領域の単位面積を指す。また「保水密度」とは、保水手段が講じられた領域の厚みで、前記保水量を除いた値、すなわち、保水手段が講ぜられた領域の体積あたりの保水重量と定義する。

【0016】

【発明の実施の形態】1.実施の形態

以下、本発明の燃料電池の一適用例（固体高分子型燃料電池）について説明する。

1-1.セルユニットの構成

図1は、かかる本実施の形態の固体高分子型燃料電池を構成するセルユニット10の組立図である。本図に示すように、セルユニット10は全体として、カソード側チャンネルプレート60とアノード側チャンネルプレート50との間にセル20を配した構成を持つ。

【0017】セル20は固体高分子膜21、電極22、23（カソード22、アノード23）、カソード側ガス拡散層24、アノード側ガス拡散層25等で構成される。なお図1において、アノード23は固体高分子膜21の下面側にあるので破



5

線で表示している。このセル20のカソード22側が、ガスケット40を介してカソード側チャンネルプレート60に重ねられている。また、アノード23側はガスケット30を介してアノード側チャンネルプレート50に重ねられている。これらアノード22とカソード23は、触媒担持粒子（白金担持カーボン）を含んでなるシート状成型体であって、触媒層あるいは反応層などと呼ばれる。

【0018】カソード22とカソード側チャンネルプレート60の間、並びにアノード23とアノード側チャンネルプレート50との間には、前記各ガス拡散層24、25がそれぞれ介挿されている。これら各ガス拡散層24、25は、電極22、23とチャンネルプレート50、60との電流の流れを確保するものであって集電体層とも称される。アノード側チャンネルプレート50はフェノール樹脂などの樹脂材料にカーボン粉末を混合したものを射出成形してなる部材であって、アノード側ガス拡散層25と対向する面（図1では下面）において、x方向を長手方向としてy方向に一定間隔毎にリブ56が並設され、これにより同方向にアノードガス（純水素または水素リッチな改質ガス）を流通させるチャンネル55が形成されている。

【0019】なお実施の形態においては、アノードガスは加湿されてセルユニット10に供給される外部加湿方式として説明するが、本発明はこれに限定するものではなく、内部加湿方式であってもよい。カソード側チャンネルプレート60はアノード側チャンネルプレート50とほぼ同様の部材であり、当図からは見えないが、カソード側ガス拡散層24と対向する面において、y方向を長手方向としてx方向に一定間隔毎にリブが並設され、これにより同方向にカソードガス（空気などの酸化剤）を流通させるチャンネルが形成されている。

【0020】さらに、固体高分子膜21、ガスケット30、40、アノード側チャンネルプレート50、カソード側チャンネルプレート60には内部マニホールドを形成するために、各主面の四隅に開孔部61～64、41～44、211～214、31～34、51～54（44、214、34、54は不図示）が設けてあり、このうち開孔部53、33、213、43、63によりアノード側チャンネルプレート50のチャンネル55にアノードガスが供給され、開孔部51、31、211、41、61から排出される。また、開孔部54、34、214、44、64によりカソード側チャンネルプレート60のチャンネルにカソードガスが供給され、開孔部52、32、212、42、62から排出される。

【0021】このような各開孔部31、…のうち、カソード側ガス拡散層24へのカソードガス導入口としては開口部64が位置する。なおセルユニット10は、実際には高出力の電力が取り出せるように仕切板を介して複数個積層され、その両端が一对の端板で固定された構成（セルスタック）に組み上げられている。

【0022】ここにおいて、本実施の形態の主な特徴はセル20の構成中にある。次に、固体高分子膜21を中心とするセル20の各構成について詳細に説明する。1-2.セル

(4)



特開2001-338655

6

構成固体高分子膜21は、パーフルオロカーボンスルホン酸などのフッ素系陽イオン交換樹脂からなる電解質膜であり、ここでは面積 $144\text{cm}^2$ 、x方向幅 $12\text{cm}$ ×y方向長さ $12\text{cm}$ ×z方向厚さ約 $50\mu\text{m}$ のサイズに設定されている。

【0023】電極22（23）は、固体高分子膜21よりやや小型のカーボンブラックからなる膜状電極（電極面積 $100\text{cm}^2$ 、x方向幅 $10\text{cm}$ ×y方向長さ $10\text{cm}$ ×z方向厚さ $20\mu\text{m}$ ）であって、当該電極22、23とサイズがほぼ同じカソード側ガス拡散層24（アノード側ガス拡散層25）の表面に積層してあり、固体高分子膜21の主面の中央部分に合わせて、ホットプレスにより圧着されている。

【0024】各ガス拡散層24、25は、繊維状の多孔性基体であるカーボンペーパー（例えば厚みが約 $200\mu\text{m}$ ）に、撥水性樹脂（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP））が塗布されたのち、この多孔性基体に導電性粒子であるカーボン粒子が充填された構成を有する。ここにおいて、図2はカソード側ガス拡散層24を中心とするセルの部分断面図である。当図に示されるように本実施の形態の特徴は、カソード側ガス拡散層24が、固体高分子膜21と接する主面側からその厚み方向（z方向）に沿って、平均孔径の比較的小さい（例えば $10\mu\text{m}$ 未満の）第一層241と、平均孔径の比較的大きい（例えば $10\mu\text{m}$ 以上の）第二層242に分けられている点にある。さらに第一層241には平均比表面積が $100\sim 1000\text{cm}^2/\text{g}$ のカーボン粒子241b、第二層242には平均比表面積が $100\text{cm}^2/\text{g}$ 未満のカーボン粒子242aがそれぞれ含まれている。すなわち、第一層241はカーボン粒子241bがカーボン繊維241aに付着してなり、これにカーボン粒子242bが被覆するように付着して第二層242が構成されている。

【0025】このように本実施の形態では、カソード側ガス拡散層24を厚み方向に沿って平均孔径のサイズに差を持たせ、層内部のカーボン粒子の比表面積を変化させた構成により、カソード側ガス拡散層24では、カソードガスの拡散性が第一層241よりも第二層242で高く、保水性が第二層242よりも第一層241で高い構成になっている（詳細を後述する）。

【0026】また、ガス拡散層24の厚みは従来と変わらない $200\mu\text{m}$ としてあり、このうち第一層241と第二層242の厚みは、ここでは一例としてそれぞれ $10\mu\text{m}$ と $190\mu\text{m}$ に設定してある。しかし、本発明はこれに限らず、適宜厚みを調節するようにしてもよい。ただしこの際、第一層241の厚みを第二層242の厚みよりも薄くすることに注意する必要がある。またカソード側ガス拡散層24の厚みをあまり厚くすると、ガス拡散性が低下するので、出来れば従来とほぼ同様（ $200\mu\text{m}$ 前後）の厚みとするのが望ましい。

【0027】また、第一層241は部分的にカソードガスと直接触れる構成（すなわち第二層242を部分的に設け

10

20

30

40

50

ない構成)にしてもよいが、固体高分子膜21の湿潤性とカソードガスの拡散性を得るためには、やはり実施の形態のように第二層242と積層するのが望ましい。

### 1-3. セルの作製方法

ここでは実施の形態のセル20の作製方法の一例を説明する。

【0028】まず固体高分子膜として、フッ素系陽イオン交換樹脂膜(例えば厚み50 $\mu$ mのDuPont社製Nafion112膜)を所定の寸法に合わせて用意する。なお固体高分子膜はフッ素系に限らず、これ以外の陽イオン交換樹脂であってよい。カソード側ガス拡散層は、厚さ200 $\mu$ m程度のカーボンペーパーを用意し、これに撥水性樹脂(FEP)を16wt%で含むアルコール分散溶液に含浸させたのち、約380℃で1時間焼成することにより作製する。

【0029】ここで上記カーボンペーパーとしては、石油ピッチ系、ポリアクリロニトリル系、セルロース系などのカーボン繊維で、市販されているカーボンペーパー(例えば東レTGPH-060)を用いることができる。カーボン繊維の取りうる間隙のサイズによって、ガス拡散層の平均孔径の値が変わってくるが、例えば上記したカーボンペーパー(東レTGPH-060)を用いると、実施の形態と同様の平均孔径(第一層241は10 $\mu$ m未満、第二層242は10 $\mu$ m以上の平均孔径)を有するガス拡散層を作製することができる。

【0030】また撥水性樹脂としてはフッ素樹脂が好適であり、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE、例えばデュポン社製テフロン)、パーフルオロカーボンスルホン酸(例えばデュポン社製ナフィオン(Nafion))、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)等から選んだものを用いることができる。

【0031】このように撥水性樹脂をカーボンペーパーに付着させたら、次に平均比表面積が100m<sup>2</sup>/g未満(一例として、具体的には約68m<sup>2</sup>/gのカーボン粒子(例えば電気化学工業製デンカブラック、平均粒子径42nm)およびPTFEディスパージョンを混合してなるスラリー(カーボン粒子:PTFE=10:11の重量混合比)を、前記カーボンペーパーの片主面にブレード板を用いて均一かつ平坦に塗布し含浸させる。そして室温で乾燥させる。第二層の厚みはブレード板で塗布するスラリーの量によって調整する。

【0032】次に第一層を形成する。第一層は、まず平均比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上(一例として、具体的には約950m<sup>2</sup>/g)のカーボン粒子(例えばAKZO製ケッチェンブラックEC、平均粒子径30nm)およびPTF

Eディスパージョンを混合してなるスラリー(カーボン粒子:PTFE=10:11の重量混合比)を作製し、これを再びブレード板を用いて前記第一層を作製したカーボンペーパー表面に重ねて塗布し、室温で乾燥させた後、加熱処理を行う(例えば360℃で2時間程度)。

【0033】これにより、カソード側ガス拡散層の第一層および第二層が作製される。なお、カーボン粒子のサイズは直径がせいぜい数十 $\mu$ mと多孔性基体の繊維の太さに比べて極めて小さいが、カーボン粒子の付着程度によってガス拡散層の気孔の平均孔径のサイズを調整することができる。なお、上記第一層に用いるカーボン粒子は、基本的に平均比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上であればよいが、実際には粒子の分散性の点から、平均比表面積の上限値は1000m<sup>2</sup>/g以下が望ましいと思われる。また第二層に用いるカーボン粒子の平均比表面積は、100m<sup>2</sup>/g未満であればよいが、これも実際には50m<sup>2</sup>/g程度が下限として望ましいと思われる。

【0034】アノード側ガス拡散層は、厚さ200 $\mu$ m程度のカーボンペーパーを用い、これに撥水性樹脂(FEP)を16wt%で含むアルコール分散溶液に含浸させたのち、約380℃で1時間程度焼成することにより作製する。カーボンペーパーおよび撥水性樹脂は、両方とも前述したカソード側ガス拡散層と同様のものを使用することができる。

【0035】このように作製した各ガス拡散層の表面に、白金担持カーボン(Pt/C):Nafion:PTFEの重量比が100:20:5になるように調整したスラリーを塗布し、これを乾燥させて、ガス拡散層上に厚み約20 $\mu$ mの触媒層(アノードおよびカソード)を形成する。次に、これを加熱乾燥(例えば80℃で60分)させ、溶媒として含まれるアルコール類を揮発除去する。

【0036】以上のようにして作製した各構成要素を、アノード側ガス拡散層、アノード、固体高分子膜、カソード、カソード側ガス拡散層の順に積層し、ホットプレス処理(150℃、50kg/cm<sup>2</sup>、60sec)によって一体化する。これによりセル20が完成される。

### 1-4. 燃料電池の動作と本実施の形態の効果

このような固体高分子型燃料電池の稼働時においては、当該燃料電池にアノードガスとして加湿した水素ガス、カソードガスとして空気を供給する。これにより、アノード側に供給されるアノードガスの水素はプロトン(H<sub>2</sub>→2H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>)となり、水和した状態で固体高分子膜21中をカソード22側へ移動する。一方、カソード側に供給されるカソードガスの酸素は固体高分子膜21中を移動してきたプロトンと化合して水を生じる(2H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>+1/2O<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>O)。

【0037】この化学反応機構(発電反応)によって生成する水、またはこれに加えてアノードガスとともにセルユニット10に供給される加湿水により、固体高分子膜21は湿潤状態になり、その内部抵抗が低下して導電性を



呈する。一方、固体高分子膜21からは電極22、23を介し、主にカソードガス中に水分が蒸発する。固体高分子膜21の湿潤度は、これらの加温水、生成水、蒸発水のバランスによって定まる。

【0038】ところで従来はこのような燃料電池の稼働中、前記図7(b)の従来セルの部分断面図に示すように、カーボン繊維とカーボン粒子からなるガス拡散層によって、カソード付近で発生した生成水がカソードガス中に過剰に蒸発する傾向があった。このようなことは、セルの温度に対し、燃料または酸化剤の加温温度が低い場合などに特に顕著にみられるものであって、カソード周辺の反応領域（いわゆる「三相界面」と呼ばれる電解質と触媒と空気がなす界面）では、固体高分子膜の水分がガス中に過剰蒸発し、膜の導電性が低下して発電効率に悪影響を招くことがあった。また、カソード側に外部より供給されるカソードガスの量が多い場合（低酸化剤利用率時）にも、燃料電池内部に取り込まれるカソードガスの流速が比較的速くなり、ガス拡散層およびカソードを通して固体高分子膜から蒸発する水分量が多くなる場合があった。

【0039】さらに、過剰な水分蒸発は生成水のみならず、上記発電反応において、プロトンに随伴して移動する移動水も大量蒸発させ、これも発電効率を悪くする原因となることもあった。これらの問題に対して、まず想定されるのが、ガス拡散層に用いるカーボン繊維の密度を高くしたり、カーボン粒子の充填率を高めるといった対策である。しかし、この技術では、ガス拡散層を流通して外気に蒸発する水分が少なくなるために、固体高分子膜の保水性については改善されるものの、ガス拡散層の密度が高まるぶん、固体高分子膜に供給されるカソードガスまでがガス拡散層中を通りにくくなり、膜に十分に供給できずにやはり発電効率を下げってしまう原因となりうる。

【0040】このような方法では、固体高分子膜の良好な保水性と十分なガス拡散性とを両立させるのは困難であると考えられる。これに対して本実施の形態は、カソード側ガス拡散層24を、保水性に優れる第一層241と、ガス拡散性に優れる第二層242の積層構造で構成することによって、以下のような作用をなすことにより、保水性とガス拡散性を両立することができる。

【0041】すなわち本実施の形態では、まず図3のセル部分断面図に示すように、平均孔径が $10\mu\text{m}$ 以上と比較的大きな気孔を有する第二層242において、カソードガスが取り込まれる。当該第二層242では前記気孔と、比較的小さい平均比表面積（ $100\text{m}^2/\text{g}$ 未満）のカーボン粒子242aおよびカーボン繊維242aのなす網目構造によって、取り込まれたカソードガスが広く第二層242中に広がり、上記のように層全体の充填密度を高めたガス拡散層に比べ、格段に良好なガス拡散が行われる（なお、当図ではガスの流れを分かり易くするためにガス拡散層

の図示を簡略化している）。

【0042】次に、第一層241においては図4のセル部分断面図に示すように、平均孔径が $10\mu\text{m}$ 未満と比較的小さい気孔を有する第一層241において、発電反応による生成水が毛細管現象により当該第一層241にしみ込み、長期間にわたって滞留することができる。この水分の滞留により、ガス拡散層24に取り込まれたカソードガスは第一層241において湿潤され、固体高分子膜21に到達する時点ではある程度の水分を有するガスとなる。これにより、固体高分子膜21からカソードガスへの水分蒸発が抑制されるといった効果も得られる。さらに、上記毛細管現象の浸透作用による水分保持は、比較的大きい平均比表面積（ $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下）を有するカーボン粒子241bの凹凸表面によっても行われ、総じて第一層241では良好な水分保持がなされることとなる。また、本実施の形態ではカソード側ガス拡散層24自体の厚みが従来と変わらない厚みで構成され、かつ第一層241が第二層242よりも薄く作製されているので、第一層241では保水性を確保しながらも適切なガス拡散性が奏される。

【0043】ところで燃料電池では、カソード側に外部より供給されるカソードガスの量が少ない場合（高酸化剤利用率時）には、燃料電池内部のカソードガスの流速低下に伴い、カソード側のガス拡散層に生成水が過剰に滞留しやすくなる。しかしながら本実施の形態では、第一層241において保水性を確保しながらも、第一層241の厚みを第二層242よりも薄く作製されているので、保水密度の増加が抑制され、過剰の水がガス拡散層にたまるのが回避される。

【0044】なお前述したように、ここで言う「保水量」とは、イオン交換水中で1時間浸漬、煮沸した後、室温まで冷却した被測定物に保持される水の単位面積（導電性保水手段が講じられている単位面積）当たり重量と定義する。また「保水密度」とは、保水手段が講じられた領域の厚みで、前記保水量を除いた値、すなわち、保水手段が講ぜられた領域の体積あたりの保水重量と定義する。

【0045】このように本実施の形態では、カソード側ガス拡散層を二つの異なる性質の層、すなわち保水性確保のための層（第一層）と、ガス拡散性確保のための層（第二層）を積層することにより、従来は困難と考えられていたこれら両特性の実現を可能にしている。

## 2.性能比較実験

### 2-1.各セルの作製

本発明の効果を確認するため、1-3のセル作製方法と、次に示す表1のデータに基づいて、実施例および比較例、従来例の各セルを作製した。なお表1中の「第一層塗布量」と「第二層塗布量」の単位はともに $\text{mg}/\text{cm}^2$ である。

【0046】



【表1】

	第一層塗布量	第二層塗布量	保水量(mg/cm)	保水密度(g/cm)
実施例1	0.20	1.0	0.5	0.50
実施例2	0.10	3.0	0.5	0.05
実施例3	0.30	9.0	1.5	0.05
実施例4	0.68	1.4	1.5	0.50
比較例1	0.16	0.8	0.4	0.50
比較例2	0.10	2.0	0.4	0.05
比較例3	0.08	3.5	0.5	0.04
比較例4	0.25	10.4	1.5	0.04
比較例5	0.22	0.8	0.5	0.60
比較例6	0.70	1.1	1.5	0.60
比較例7	0.74	1.2	1.6	0.50
比較例8	0.30	10.0	1.6	0.05
従来例	2.80		0.1	0.02

## 2-1-1. 実施例の作製

ここではカソード側ガス拡散層の作製方法について述べる。多孔性基体（繊維状カーボン、東レTGP-H-60、厚み200 $\mu$ m）に、撥水性樹脂（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、FEP）の16wt%アルコール溶液を含浸させたのち、380℃で1時間熱処理し、所定寸法に成形して、カソード側多孔性基体を片面に塗布、含浸させ、室温で乾燥させた（第二層）。この後、前記塗布面に、ケッチェンブラックEC（AKZO製）、PTFEディスパージョンを混合したスラリーを塗布、含浸させた（第一層）。具体的な第一層および第二層の塗布重量は、表1に示す。

【0047】また、作製した多孔性基体の保水量と保水密度も同様にして表1に示す。これにより、4種類の実施例のセルを作製した。

## 2-1-2. 比較例の作製

比較例のカソード側ガス拡散層としては、実施例と同様に二層構造のカソード側ガス拡散層を作製した。比較例における第一層および第二層の塗布量、及び作製した多孔性基体の保水量及び保水密度は、それぞれ表1の通りである。

【0048】これにより、8種類の比較例のセルを作製した。

## 2-1-3. 従来例の作製

従来例のカソード側ガス拡散層は、第一層、第二層の区別なく単一層構造とし、表1に示す重量のデンカブラック（電気化学工業製）、PTFEディスパージョンを混合したスラリーを多孔性基体の両面に塗布すること以外は、実施例と同様に作製したカソード側多孔性基体を用い、多孔性基体の保水量と保水密度は、表1に示す通りとなるように、図3の構成と同様のセルを作製した。

【0049】これにより、1種類の従来例のセルを作製した。

## 2-2. 性能比較実験と考察

以上のように作製した実施例、比較例、従来例の各セル（合計13セル）について、以下の条件で酸化剤利用率の安定性、および特性を測定した。2-2-1. 酸化剤利用率特性の測定実験と考察カソードガス中の酸化剤の利用率を変化させたときのセル電圧の変化を調べるため、実施例1～4と比較例1～4および従来例について、酸化剤利用率に対するセル電圧の関係を調べた。酸化剤利用率の調整は、燃料電池に供給するカソードガスの流速を調整することによって行った。

【0050】具体的な試験条件は以下の通りで行った。

電流：400mA/cm<sup>2</sup>

燃料：水素（燃料利用率50%、加湿温度80℃）

酸化剤（カソードガス）：空気（無加湿）

温度：70℃

この実験結果を図5に示す。

【0051】当図に示すように、燃料電池内のカソードガスの流速が速く、比較的固体高分子膜の湿潤性が失われやすい低酸化剤利用率時（酸化剤利用率20～50%）から、カソードガスの流速が比較的遅く、固体高分子膜の湿潤性が高まりやすい（凝縮水が停滞しやすい）高酸化剤利用率時（酸化剤利用率50～70%）の広範囲にかけて、実施例1～4は、比較例1～4と従来例に比べ、セル電圧が安定して高く維持されるという結果が得られた。

【0052】セルの乾燥が生じやすい低酸化剤利用率の領域において、比較例1、2と従来例のセル電圧が低くなった原因としては、これらの保水量が0.4g/cm<sup>2</sup>または0.1g/cm<sup>2</sup>と小さいので、局所的な乾燥が生じやすいことが考えられる。なお、従来例は、保水密度も小さく乾燥しやすい。一方、凝縮水の停滞が発生しやすい高酸化剤利用率の領域において、比較例3、4と従来例のセル電圧が特に低くなった原因としては、これらの保水密度が、0.04mg/cm<sup>3</sup>または0.02g/cm<sup>3</sup>と小さいため、ガス拡散層付

近に凝縮水が停滞してしまい、ガス拡散性が低下することと考えられる。以上、実施例1~4のいずれも優れた酸化剤利用率特性を有することが明らかにされている。

【0053】これに対して、実施例1~4と比較例1、2は保水密度が $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ または $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ とより大きいので、固体高分子膜の発電効率（詳しくはイオン導電性）が保たれ、当図に示されるような良好なセル電圧が発揮されたものと考えられる。特に実施例1~4は、 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ の大きい保水量を有しているの

で、前記高い保水密度と相まって固体高分子膜の湿潤性を保ちながら、凝縮水がガス拡散層付近に停滞することなく、良好なガス拡散性が維持される。

【0054】2-2-2.寿命特性の測定実験と考察

次に作製した各セルを用いて、セルの寿命特性を測定した。試験条件は以下の通りとした。

電流： $400\text{mA}/\text{cm}^2$   
燃料：水素（燃料利用率50%、加湿温度 $80^\circ\text{C}$ ）  
酸化剤（カソードガス）：空気（酸化剤利用率50%、無加湿）

温度： $70^\circ\text{C}$

この実験結果を図6に示す。当図に示すように、実施例1~4はいずれも比較例5~8と従来例に比べ、経時的なセル電圧の低下が小さくとどまった。これは実施例1~4のカソード側ガス拡散層において、適切な保水性とガス拡散性の両方が確保されているのに対し、比較例5、6は保水密度が過大であり、実施例7、8は保水量が過大である。このため、比較例5、6では主に第一層で過剰な保水が進行し、ガス拡散性が低下し、セル電圧の低下が大きくなったと考えられる。一方、実施例7、8では第二層を含めて、保水過多のためガス拡散性が低下し、セル電圧の低下が大きくなったと考えられる。

【0055】以上の性能比較実験を鑑みると、第一層および第二層からなるカソード側ガス拡散層は、保水量を $0.5\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、かつ保水密度を $0.05\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 0.5\text{mg}/\text{cm}^3$ とすることにより、最大限の効果が得られることが明らかである。3.その他の事項  
上記実施の形態では、カソードガスとアノードガスの流れがx y方向で直交するセルユニットに基づいて説明したが、セルユニットの構成はこれに限定せず、例えば各ガスの流れが平行な構成のセルユニットであってもよい。また各ガスの流れはこれ意外であってもよい。

【0056】また本発明は、実施の形態で挙げた構成よりも固体高分子膜が薄い（特に $50\mu\text{m}$ 程度に至るほどの厚み）場合に適用すれば、少ない水分量でも固体高分子膜中のイオン導電性を確保できるので、本発明により保湿効果を得ることによって、いっそう発電効率を向上させることが可能となる。なお、カソード側ガス拡散層の

第一層と第二層は、実施の形態のようにカソード側に第一層を接触させ、これに第二層を積層する構成に限らず、第一層と第二層との間に中間層を設けた構成であってもよい。

【0057】

【発明の効果】以上のことから明らかなように、本発明は電解質膜の一方の面にカソード、他方の面にアノードが配され、カソードとアノードの各外側に多孔性のガス拡散層が配されてなるセル構成を有し、カソード側のガス拡散層表面に沿って酸化剤、アノード側のガス拡散層表面に沿って燃料がそれぞれ流通されることにより発電する燃料電池であって、カソード側のガス拡散層は、第一層と、当該第一層よりも厚い第二層からなり、第二層の気孔の平均孔径が第一層の気孔の平均孔径よりも大きい構成を有することから、平均孔径の小さな第一層で保水性を確保し、電解質膜の湿潤性を確保することができる。そして、第二層においてはカソードガスのガス拡散性を発揮するといった効果が奏される。こうしたことから、本発明では良好な発電性能の燃料電池を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態の固体高分子型燃料電池を構成するセルユニットの組立図である。

【図2】実施の形態のセル周辺構成の断面図である。

【図3】ガス拡散層（第二層）にガスが拡散する様子を示すセル周辺構成の断面図である。

【図4】ガス拡散層（第一層）が保水作用をなす様子を示すセル周辺構成の断面図である。

【図5】セル電圧と酸化剤利用率の関係を示すグラフである。

【図6】セル電圧の経時変化の様子を示すグラフである。

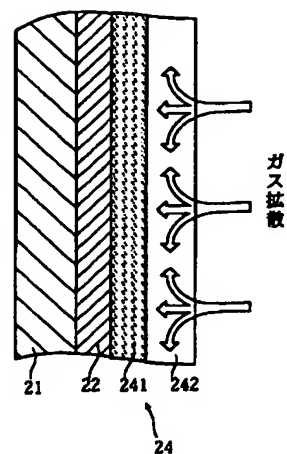
【図7】従来のセル周辺構成の断面図である。(a)はカーボン粒子とカーボン繊維の様子を示す図である。

(b)はガス拡散層から過剰な水分蒸発が発生する様子を示す図である。

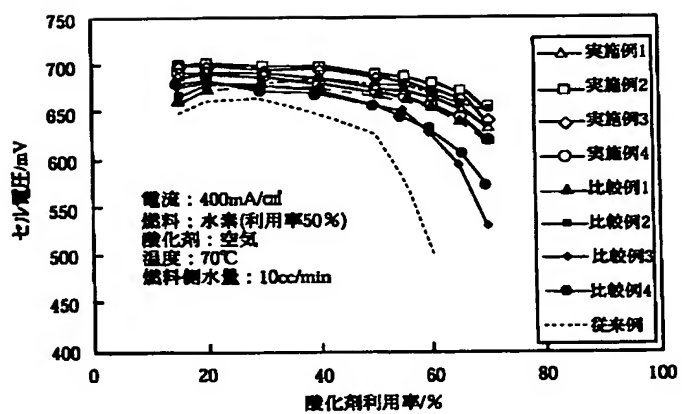
【符号の説明】

- 10 セルユニット
- 20 セル
- 21 固体高分子膜
- 24 カソード側ガス拡散層
- 25 アノード側ガス拡散層
- 241 第一層
- 242 第二層
- 242a カーボン繊維
- 241b、242b カーボン粒子

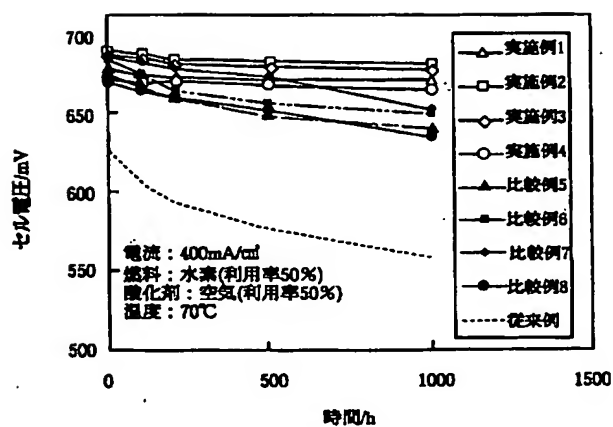
【図3】



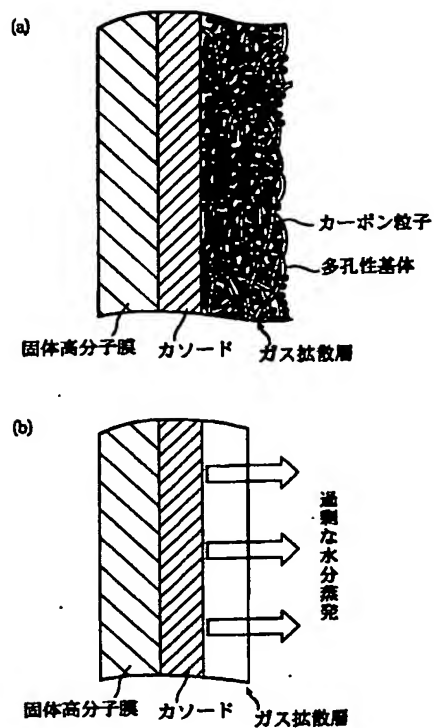
【图5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 近野 義人  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 米津 育郎  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AA07 AS03 CC06 DD05  
DD06 EE05 EE06 EE08  
5H026 AA06 CC03 CC08 CX02 CX03  
EE05 EE06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**